

Керамика на основе ниобата бария-кальция

О.С. Гусева¹, О.В. Малышкина², А.И. Иванова², И. Кашицын², К.Н. Бойцова²

¹ФГБОУ ВО «Тверской государственный медицинский университет», 170100 Тверь, Россия
e-mail: 4ikulaeva@mail.ru

²ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет», 170100 Тверь, Россия

Строгие ограничения на использование свинца, вводимые в последние годы, активизируют поиск материалов, способных заменить свинецсодержащие на важнейших направлениях их применения. Одним из новых материалов, синтезированным в последнее десятилетие является кристалл ниобата кальция–бария $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ (CBN). Потенциальная возможность их практического применения обусловлена высокой температурой фазового перехода (более 200 °С). В связи с тем, что для практического применения более предпочтительными являются керамики, представляет интерес получение и исследование образцов керамики твердого раствора ниобата бария – кальция ($\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$) в различных процентных соотношениях бария и кальция (с $x = 1; 0,9; 0,8; 0,7; 0,6; 0,5; 0,4; 0,3; 0,2; 0,1$ и 0). Твердофазный синтез исходных составов BaNb_2O_6 и CaNb_2O_6 осуществлялся отдельно по стандартной керамической технологии при температурах 1300°С и 700°С соответственно. Образцы $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ спекались при температурах ($T_{\text{спек}}$) 1100 и 1250 °С.

Исследования структуры и элементного состава проводились на растровом электронном микроскопе (JEOL 6510LV) в ЦКП ТвГУ. Элементный состав определялся методом энерго–дисперсионного анализа (Oxford INCA Energy 350 Oxford Instruments) в режиме отраженных электронов (BEC), позволяющем выявлять композиционный контраст. В ходе эксперимента нами были получены и обработаны спектры, полученные с поверхности образцов в отдельных зернах и суммарный по прямоугольной области.

Исследования структуры показали, что $T_{\text{спек}} = 1100$ °С недостаточно для формирования структуры зерен, типичной для пьезоэлектрических керамик. В качестве примера на рисунке 1 представлены изображения структуры образцов $\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$, полученных при $T_{\text{спек}} 1100$ и 1250 °С. Если во втором случае наблюдается структура из плотно прилегающих друг к другу зерен, то в первом в образе присутствует большой процент агломератов «сырой» заготовки, что свидетельствует о том, что при температуре 1100°С процесс рекристаллизации зерен находится в начальной стадии.

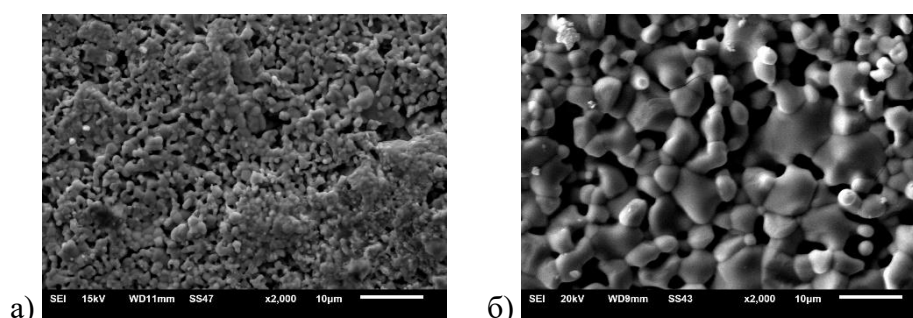


Рисунок 1. РЭМ изображения образцов керамики $\text{Ca}_{0,2}\text{Ba}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_6$ спеченных при 1100 (а) и 1250 (б) °С. Масштабная метка 10 мкм.

В режиме BEC все изображения зерен имеют одинаковый композиционный контраст (Рис. 2), из чего следует должна следовать однородность элементного состава у этих образцов. В тоже время, согласно исследованиям элементного состава, у образцов, содержащих $\text{Ca} \geq 0,5$, атомы Ва присутствуют не во всех зернах.

Максимум на температурной зависимости диэлектрической проницаемости (Рис.3), который можно отождествить с температурой Кюри, имеют образцы с x от 0,1 до 0,5. Этот результат коррелирует с тем, что согласно [1] материал CBN существует в кристаллической фазе только в достаточно узком интервале $0,2 < x < 0,4$. Причем наибольшее изменение

диэлектрической проницаемости при температуре фазового перехода наблюдается у образца $\text{Ca}_{0,3}\text{Ba}_{0,7}\text{Nb}_2\text{O}_6$, а образец $\text{Ca}_{0,4}\text{Ba}_{0,6}\text{Nb}_2\text{O}_6$ при первом нагреве (Рис.3) имел нестабильное поведение диэлектрической проницаемости в максимуме, которое при повторном нагреве исчезло, но и значения диэлектрической проницаемости уменьшились в несколько раз.

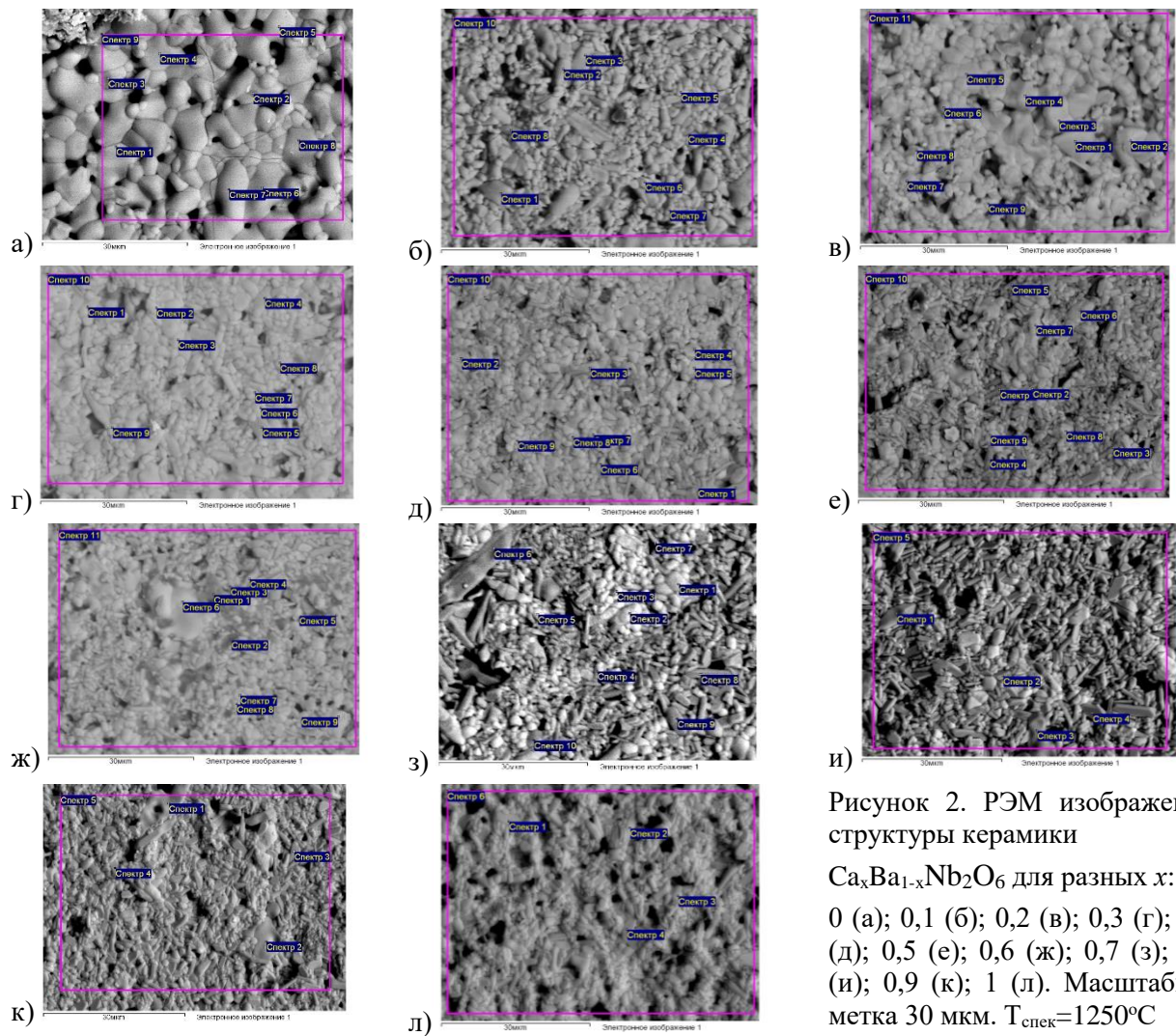


Рисунок 2. РЭМ изображения структуры керамики

$\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ для разных x :

0 (а); 0,1 (б); 0,2 (в); 0,3 (г); 0,4 (д); 0,5 (е); 0,6 (ж); 0,7 (з); 0,8 (и); 0,9 (к); 1 (л). Масштабная метка 30 мкм. $T_{\text{спек}}=1250^\circ\text{C}$

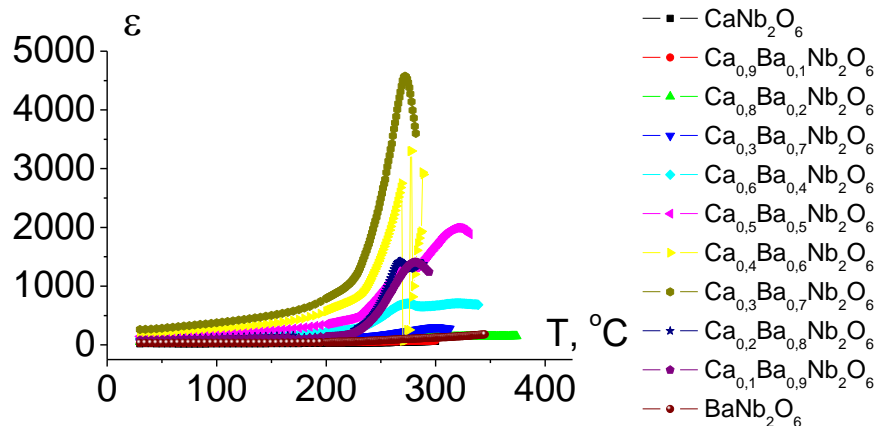


Рисунок 3. Температурные зависимости диэлектрической проницаемости образцов керамики $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ с разными x .

1. M. Esser, M. Burianek, D. Klimm, M. Muhlberg, *J. Cryst. Growth* **240**, 1 (2002).